

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

⑯ ⑫ ⑯ ⑯  
Offenlegungsschrift  
DE 198 30 709 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:

G 01 N 27/12

4191

⑯ ⑯ ⑯  
Aktenzeichen: 198 30 709.8  
Anmeldetag: 9. 7. 1998  
Offenlegungstag: 3. 2. 2000

DE 198 30 709 A 1

⑯ Anmelder:  
Dornier GmbH, 88039 Friedrichshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Moos, Ralf, Dr., 88048 Friedrichshafen, DE; Plog, Carsten, Dipl.-Phys. Dr., 88677 Markdorf, DE

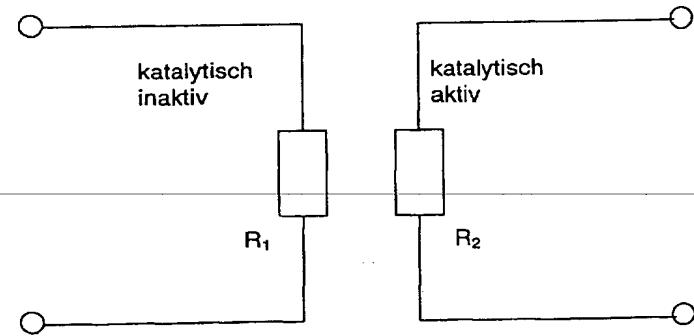
⑯ Entgegenhaltungen:  
EP 00 40 662 B1  
EP 08 48 250 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Meßwandler zur Detektion von Kohlenwasserstoffen in Gasen

⑯ Die Erfindung betrifft einen Meßwandler zur Detektion von Kohlenwasserstoffen in gasförmigen Medien, mit:  
- zwei resistiven Sauerstoffsensoren, deren elektrischer Widerstand im wesentlichen unabhängig von der Temperatur ist, wobei einer der beiden resistiven Sauerstoffsensoren zur Reduktion von Kohlenwasserstoffen katalytisch aktiviert ist, und  
- Mitteln zur Messung der beiden Sauerstoffsensorwiderstände.



DE 198 30 709 A 1

USPS EXPRESS MAIL  
EL 897 676 425 US  
JULY 31 2001

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Meßwandler zur Detektion von Kohlenwasserstoffen in Gasen.

Immer schärfere Umweltgesetzgebungen zwingen die Automobilhersteller dazu, Abgasreinigungssysteme, üblicherweise Katalysatoren, mit noch besseren Konvertierungsraten zu entwickeln und einzusetzen, um die staatlich geforderten Höchstwerte an emittierten Schadgasen, wie Stickoxiden, Kohlenmonoxid oder unverbrannten Kohlenwasserstoffen, einzuhalten. Gleichzeitig wird gefordert, daß die Funktion der Abgasreinigungssysteme während des Betriebes laufend überprüft wird, und eine fehlerhafte Funktion, die vom Überschreiten der Grenzwerte aufgrund von Alterungerscheinungen des Katalysators bis hin zum Totalausfall der die Verbrennungsstöchiometrie steuernden I-Sonde reicht, angezeigt wird. Für diese sogenannte On-Board-Diagnose (OBD) wird ein nach dem Abgasreinigungssystem angeordneter Abgassensor benötigt, der die Funktion des Abgasreinigungssystems während des Betriebes überprüft und dessen Sensorsignal als Grundlage für die Zustandserkennung des Abgasreinigungssystems benutzt wird.

Beim mit  $\lambda = 1$  betriebenen Ottomotor ( $\lambda$  bedeutet Kraftstoff-Luft-Gemisch) können die Schadgasemissionen mittels eines Drei-Wege-Katalysators drastisch reduziert werden. Während es nicht schwer fällt, für Stickoxide und Kohlenmonoxid die Grenzwerte einzuhalten, bereiten prinzipiell unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) die größten Schwierigkeiten. Eine Fehlfunktion des Abgasreinigungssystems wird sich demnach zuerst im ansteigen der HC-Konzentration im Abgas manifestieren.

Für die Diagnose eines Abgasreinigungssystems gibt es mannigfaltige Ansätze. Mehrere Patente, wie z. B. DE 34 13 760, US 5,740,676, US 5,467,594, DE 42 09 136 oder auch die beispielhaft angeführten Literaturstellen [1] und [2] schlagen die Anordnung jeweils einer I-Sonde vor und nach Katalysator vor. Aus dem Vergleich der Amplitudenhübe der Sondenausgangssignale vor und nach Katalysator kann auf die Sauerstoffspeicherfähigkeit und damit indirekt auf die Funktionsweise des Katalysators geschlossen werden. Solche Verfahren sind schon in Serienanwendungen realisiert. Ein weiteres, häufig diskutiertes Verfahren ist die Diagnose des Abgasreinigungssystems mittels einer oder mehrerer Temperatursensoren. Dabei wird letztlich die Reaktionswärme, die bei der Umsetzung der im Rohabgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe entsteht, detektiert. Beispiele hierzu finden sich in [3]–[7] oder in der DE 42 01 136. Wesentlich einfacher und genauer als die Bestimmung von Größen, die nur indirekt von der Schadgasemission abhängen, wäre die direkte Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration im gereinigten Abgas mittels eines HC-Sensors.

Solche direkten HC-Sensoren können z. B. die HC-Messung mittels eines Oberflächen-Ionisations-Detektors [8] beinhalten. Messungen zeigten allerdings bei diesem Verfahren eine starke Abhängigkeit vom Gasdurchsatz, von der Art der Kohlenwasserstoffe und vom Sauerstoffgehalt des Abgases.

Ein weiterer Typ eines HC-Sensors ist der bekannte Wärmetönungssensor (auch Pellistor genannt), hier am Beispiel der EP 0608122 aufgeführt. Für derartige Sensoren ist immer Sauerstoff zur Verbrennung der Kohlenwasserstoffe nötig, so daß das Ausgangssignal stark vom Sauerstoffgehalt des Abgases abhängt. Weiterhin ist eine sehr exakte Temperaturresteuerung und -messung notwendig, da der elektrische Widerstand eines temperaturabhängigen Bauteils gemessen wird. Damit eignet sich ein solches Sensorprinzip nicht für den Einsatz im Abgasstrang. Ein sehr komplexer aus Sauerstoffgenerator, Sauerstoffdiffusionszone, HC-Sensorzone und mindestens zwei Temperaturregelzonen bestehender Sensoraufbau wird in der US 5,689,059 beschrieben. Dieser Sensor ist zwar abgastauglich, benötigt aber elektrische Anschlüsse in großer Zahl. Zusätzlich benötigt dieser Sensor, der eigentlich ein Sensorsystem ist, eine sehr komplexe und aufwendige Regel- und Steuerelektronik, so daß er für den breiten Massenmarkt nicht einsetzbar ist.

Kostengünstiger herzustellen sind Kohlenwasserstoffsensoren in Planartechnik. In der DE 00 46 989 wird ein in Planartechnik hergestellter HC-Sensor auf der Basis von Wolframoxid vorgeschlagen, der jedoch nur bei Raumtemperatur angewendet werden kann.

Siliziumkarbid basierte Pt-MoSIC-Sensoren werden in [9] für den Einsatz im Kraftfahrzeug vorgeschlagen. Allerdings ist der Wirkungsmechanismus nicht klar verständlich und die Signale sind nicht nur kohlenwasserstoff- sondern auch sauerstoff- und temperaturabhängig. Die Fabrikation von planaren Strukturen auf SiC ist zudem teuer und daher für den Kraftfahrzeugmassenmarkt nicht einsetzbar.

Weitverbreitete, kostengünstige Sensoren werden auf keramischem Substrat aus  $\text{SnO}_2$  gefertigt. Als Beispiel hierfür sei die EP 0444753 oder die EP 0603945 genannt. Bei diesem Sensorprinzip ändert sich der elektrische Sensorwiderstand mit der HC-Konzentration im Gas. Sensoren solcher Art werden in großer Stückzahl als sensitiv Element in Gaswarnanlagen eingesetzt und ihr Wirkungsmechanismus ist weitgehend bekannt. Ein Versuch, solche Sensoren im Automobil einzusetzen, ist in [10] und [11] beschrieben. Leider verlieren derartige Sensoren bei Temperaturen oberhalb einiger hundert Grad Celsius ihre gassensitiven Eigenschaften und ändern ihren Widerstand nur noch mit dem Sauerstoffpartialdruck des Gases. Zudem ist die Langzeitstabilität dieser Sensoren nicht gewährleistet.

Ebenfalls in Planartechnik hergestellt und für den Einsatz im Abgas geeignet sind resistive Sensoren auf der Basis von Metalloxiden, die als Sauerstoff detektierendes Element, nicht aber als HC-Sensor, häufiger vorgeschlagen werden. Beim resistiven Prinzip wird der elektrische Widerstand des sensitiven Werkstoffes als Meßgröße benutzt. Beispielsweise schlägt die DE 37 23 051 dotierte Titanate, Zirkonate oder Stanate als resistive sauerstoffsensitive Materialien vor, die nach der DE 37 23 052 in Dickschichttechnik auf ein keramisches Substrat aufgebracht werden. Die DE 42 02 146, DE 42 44 723 und die DE 43 25 183 schlagen Verbindungen auf der Basis von Kupraten, gefertigt in Dickschichttechnik als sauerstoffsensitive Material vor. Die DE 44 18 054 gibt für den gleichen Zweck mit Erdalkalien dotierte Lanthanferite an.

Solche Mehrfachmetalloxide, die meist in Perowskitstruktur vorliegen, weisen gegenüber den seit langem in Einsatz befindlichen Sensoren aus Einfachmetalloxiden, z. B. aus  $\text{TiO}_2$  [10], den Vorteil einer erhöhten chemischen Stabilität und einer größeren Langzeitstabilität auf. All diese Sauerstoffsensoren weisen aber einen für halbleitende Metalloxide typischen Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes gemäß einer Exponentialfunktion auf, d. h. das Sensorausgangssignal ist nicht nur abhängig vom Sauerstoffpartialdruck des Abgases sondern auch von der SensorTemperatur. Damit wird für derartige Sauerstoff-Abgassensoren eine genaue Temperaturmessung verbunden mit einer aufwendigen elektronischen Regelung unerlässlich, oder es muß eine nicht dem Abgas ausgesetzte und auf gleicher Temperatur gehaltene

tene Referenz auf das Substrat integriert werden, was wiederum kostenaufwendig ist und auch zu Problemen bei der Langzeitstabilität führt.

Die Serienschaltung zweier resistiver Sauerstoffsensoren, die neben der Sauerstoffabhängigkeit eine Temperaturabhängigkeit mit unterschiedlichem Temperaturkoeffizienten des spezifischen elektrischen Widerstandes besitzen, wird in der DE 38 33 295 vorgeschlagen. Zusätzlich muß noch ein Abgleichwiderstand eingefügt werden. Allerdings kann bei diesem Verfahren trotz des hohen Aufwandes nur in einem sehr eng begrenzten Sauerstoffpartialdruckbereich eine Temperaturunabhängigkeit des Sensorwiderstandes erzielt werden.

Ein bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck temperaturunabhängiger resistiver Sauerstoffsensor wird in einem Teil der EP 0062994 vorgestellt. In der DE 197 44 316 wird ein Sauerstoffsensor aus einem Werkstoff vorgeschlagen, bei dem der Sauerstoffpartialdruckbereich der Temperaturunabhängigkeit durch gezielte Variation (Dotierung) des Schichtwerkstoffes variiert werden kann.

Typische HC-Sensoren, die in Planartechnik gefertigt werden, sind durch folgende typische Anordnung charakterisiert. Auf die Unterseite eines elektrisch isolierenden Substrates ist eine Heizung und/oder eine Temperaturmeßeinrichtung in Form eines Widerstandsthermometers aufgebracht. Auf der Substratoberseite ist dann eine den speziellen Anforderungen angepaßte Elektrodenstruktur aufgebracht, auf der eine Funktionschicht aufgebracht ist.

In der EP 0426989 und in [12] liegt die Elektrodenstruktur in einer sogenannten Inter-Digital-Kondensator-Anordnung (IDK) vor. Als Funktionsschicht werden Zeolithe vorgeschlagen. Abhängig von der Temperatur ändert sich hier der komplexe elektrische Widerstand der Funktionsschicht sehr selektiv mit der Kohlenwasserstoffkonzentration in einem Gas. In [13] wird  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  als Werkstoff für einen resistiven planaren HC-Sensor vorgeschlagen. Allerdings wird auch hier von einer starken Abhängigkeit des Sensorausgangssignals von der Temperatur berichtet. Insbesondere reagiert oberhalb 900°C dieser Sensor auf Sauerstoff [12].

In einer weiteren Methode planare Sensoren herzustellen, wird auf das Substrat eine  $\text{ZrO}_2$ -Schicht aufgebracht, auf welche dann zwei verschiedene Elektroden mit unterschiedlichen chemischen Potentialen aufgebracht werden. Die Differenzspannung zwischen den beiden unterschiedlichen Elektroden ist dann das Meßsignal. Sehr ausführlich ist diese Methode in [14] beschrieben. Eine Abwandlung davon ist in der US 5,352,353 bzw. in der DE 41 02 741 und DE 41 09 516 beschrieben. Es ist leicht ohne weiteres verständlich, daß das Ausgangssignal solcher Sensoren stark von der Temperatur und natürlich auch vom Sauerstoffpartialdruck des Abgases abhängt. Zudem sind weitere Querempfindlichkeiten, z. B. zu Wasserstoff, vorhanden.

In der DE 42 28 052 ist ein Sensor beschrieben, der aus einer Kombination zweier einzelner resistiver Sauerstoffsensoren besteht, wobei einer der beiden Sensoren mit einer katalytisch aktiven Beschichtung versehen ist. Dadurch kann aus dem Differenzsignal der beiden Sensorelemente auf die Unvollständigkeit der Verbrennung im Motor geschlossen werden. Ein derartiger Sensor besitzt den Nachteil, daß er nicht temperaturkompensiert ist, d. h. wie bei allen resistiven Sauerstoffsensoren ist das Ausgangssignal vor allem temperaturabhängig und erst in zweiter Linie von der Gaskonzentration abhängig.

Um dem abzuhelfen schlägt die DE 195 31 202 eine Brückenanordnung bestehend aus mindestens vier einzelnen Sensorelementen, von denen zwei n- und zwei p-leitend sind, vor, die so angeordnet sind, daß ein Zweig der Brücke katalytisch aktiviert ist, und daß in jedem Zweig der Brückenschaltung ein n- und ein p-leitender Sensor angeordnet ist. Neben dem großen Aufwand und der technischen Problematik mindestens vier verschiedene Werkstoffe zusätzlich zu den elektrischen Anschlüssen schichtartig auf einem Substrat miteinander kompatibel aufzubringen, ist auch mit dieser Anordnung kein für alle Sauerstoffpartialdruckbereiche temperaturunabhängiger Sensor zu erzielen.

Nachteilig bei allen o. g. planaren HC-Sensoren ist die starke Temperaturabhängigkeit des Sensorausgangssignals, die entweder eine genaue Temperaturregelung oder eine genaue Temperaturmessung mit anschließender elektronischer Kompensation des Signals erfordert, oder die nur durch eine aufwendige Anordnung verschiedener Werkstoffe auf einem Träger teilweise kompensiert werden kann.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Meßwandler zur HC-Detektion zu schaffen, der die genannten Nachteile des Standes der Technik, insbesondere hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit, beseitigt.

Diese Aufgabe wird mit dem Meßwandler nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sowie besondere Verwendungen des erfindungsgemäßen Meßwandlers sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

Gemäß der Erfindung sind zwei resistive Sauerstoffsensoren vorhanden, wobei der eine mit einer katalytisch aktiven Schicht zur Reduktion von Kohlenwasserstoffen versehen ist. Beide Sauerstoffsensoren sind durch eine im wesentlichen temperaturunabhängige Kennlinie gekennzeichnet. Die elektrischen Widerstände beider Sensoren werden gemessen und aus den beiden Meßwerten kann sowohl die Kohlenwasserstoffkonzentration als auch der Sauerstoffpartialdruck des zu analysierenden Gases bestimmt werden. Da der Sauerstoffpartialdruck mitgemessen wird, kann eine vorhandene Sauerstoffabhängigkeit des katalytisch nicht aktivierten Sauerstoffsensors herausgerechnet werden.

Beide Sauerstoffsensoren werden auf der gleichen Arbeitstemperatur gehalten. Durch die Temperaturunabhängigkeit des Sensorausgangssignals braucht an Temperaturmessung und -regelung nur geringe Anforderungen gestellt werden. Je nach gewünschter Genauigkeit kann sie sogar entfallen.

Als Heizvorrichtung kann z. B. eine resistive Heizung vorgesehen sein. Möglich ist aber auch die Heizung durch heiße Gase, die im Umfeld der Kohlenwasserstoffdetektion vorhanden sind, z. B. die Abgase einer Feuerungsanlage oder eines Verbrennungsmotors.

Der erfindungsgemäße Meßwandler wird bevorzugt in Dickschicht- oder Dünnenschichttechnologie realisiert, wobei die beiden Sauerstoffsensoren auf ein elektrisch isolierendes Substrat aufgebracht sind.

Bevorzugte Einsatzgebiete für den erfindungsgemäßen Meßwandler sind:

- Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas einer Feuerungsanlage oder Heizungsanlage. Zusätzlich kann das Ausgangssignal des nicht aktivierten resistiven Sauerstoffsensors zur Detektion des Sauerstoffgehaltes im Abgas der Feuerungs- oder Heizungsanlage eingesetzt werden.
- Messung der Konzentration von brennbaren Gasen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, in der Umgebungs-

luft.

- Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas eines Verbrennungsmotors. Das Ausgangssignal des aktivierte resistiven Sauerstoffsensors kann zusätzlich zur Detektion des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Abgas des Verbrennungsmotors verwendet werden.
- Diagnose eines Abgasreinigungssystems im Abgas eines Verbrennungsmotors. Zusätzlich kann das Ausgangssignal des aktivierte resistiven Sauerstoffsensors zur Detektion des Kraftstoff-Luft-Gemisches des Verbrennungsmotors eingesetzt werden.
- Steuerung der Gemischbildung in einem Verbrennungsmotor.

10 Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft anhand einiger bevorzugter Ausführungsformen unter Bezugnahme von Zeichnungen beschrieben. Die beschriebenen Ausführungsformen dienen lediglich dazu, die Erfindung zu erläutern und sollen keinesfalls so verstanden werden, daß sie eine Beschränkung der Erfindung auf diese speziellen Ausführungsformen darstellen.

15 **Fig. 1** zeigt den typischen Verlauf des elektrischen Widerstandes eines temperaturunabhängigen resistiven Sauerstoff-sensors in Dickschichttechnik, der in dem erfindungsgemäßen Meßwandler eingesetzt werden kann.

Fig. 2 zeigt eine beispielhafte Ausführung des erfindungsgemäßen Meßwandlers in schematischer Darstellung.

Fig. 3 zeigt die Empfindlichkeit eines erfindungsgemäßen Meßwandlers und dessen Querempfindlichkeit auf Wasser-stoff, Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid.

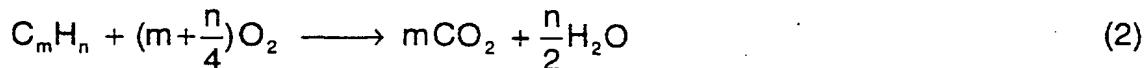
Fig. 4 zeigt beispielhaft die technische Realisierung eines erfindungsgemäßen Meßwandlers nach Fig. 2.

20 In der EP 0062994 wird ein bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck temperaturunabhängiger resistiver Sauer-stoffsensor vorgestellt. In der DE 197 44 316 wird ein Sauerstoffsensor vorgeschlagen, bei dem der Sauerstoffpartialdruckbereich bei dem Temperaturunabhängigkeit vorliegt durch Variation des Schichtwerkstoffes variiert werden kann. Eine typische Kurve aus der DE 197 44 316 ist in Fig. 1 dargestellt. Nahezu unabhängig von der Temperatur ändert sich der Sensorwiderstand mit dem Sauerstoffpartialdruck ( $pO_2$ ). Die Abhängigkeit beträgt ca.  $R \sim pO_2^{-\alpha}$ , mit  $\alpha \approx 1/5$ . Für die Funktion des elektrischen Widerstandes über dem Sauerstoffpartialdruck gilt demnach näherungsweise Glg. 1:

$$R_x = R_{x,0} \times pO_2^{-1/5} \quad (1)$$

30 Dabei soll der Index X die Werte 1 und 2 annehmen. Seine Bedeutung wird weiter unten erklärt. Der Wert des Vorfak-tors  $R_{x,0}$  hängt von der Geometrie des Sensors ab.

35 Gemäß der Erfindung werden zwei Widerstände, die beide durch die Glg. 1 beschrieben werden können, miteinander kombiniert, wie beispielhaft in der Fig. 2 dargestellt. In der dort gezeigten Ausführung umfaßt der erfindungsgemäße Meßwandler vier Anschlüsse für die Messung der beiden Widerstände R1, R2. Man kann jedoch auch mit drei Anschlüssen auskommen, wenn die beiden Widerstände R1 und R2 einen gemeinsamen Anschluß aufweisen. Der zweite Wider-stand (Index X = 2) ist erfindungsgemäß katalytisch aktiviert, so daß an ihm ankommende Kohlenwasserstoffe sofort umgesetzt werden. An seiner Oberfläche ist dann der Sauerstoffpartialdruck reduziert. Die bei der Umsetzung freiwer-dende Wärme beeinflußt den Sensorwiderstand hingegen nicht, da der Widerstand nicht von der Temperatur abhängt. Der nicht aktivierte Widerstand (Index X = 1) mißt demnach den freien Sauerstoff, während der aktivierte Widerstand den nach der Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff nach vorhandenen Kohlenwasserstoffgehalt mißt. Als Bei-spel sei die Verbrennung  $C_mH_n$  angegeben: die Reaktion von Kohlenwasserstoffen erfordert Sauerstoff gemäß Glg. 2:



45 Für Propan ( $m = 3, n = 8$ ) würden also pro  $C_3H_8$ -Molekül 8 Sauerstoffmoleküle verbraucht werden, falls an der Ober-fläche des Sensors eine vollständige Umsetzung stattfinden kann. Der Sauerstoffpartialdruck ist definiert über den Anteil z der Sauerstoffmoleküle an der Gesamtzahl der Moleküle gemäß Glg. 3:

$$pO_2 = z \times p_{Gesamt} \quad (3)$$

50 Bei der Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration wird nun zu Grunde gelegt, daß der Sauerstoffpartialdruck am katalytisch aktiven Widerstand 2,  $pO_{2,2}$ ,

$$55 \left[ z - (m + \frac{n}{4}) \times c_{HC} \right] \times p_{Gesamt}$$

beträgt und somit niedriger ist als der Sauerstoffpartialdruck am nicht aktivierte Widerstand 1,  $pO_{2,1}$ . Für den Zusam-menhang der Sauerstoffpartialdrücke und der Konzentration der Kohlenwasserstoffe  $c_{HC}$  gilt demnach Glg. 4

$$60 pO_{2,2} = \left( 1 - \frac{(m + \frac{n}{4}) \times c_{HC}}{z} \right) \times pO_{2,1} \quad (4)$$

65 Bei bekanntem m und n kann dann aus der Kenntnis der beiden Sauerstoffpartialdrücke auf die Kohlenwasserstoffkon-zentration im Gas geschlossen werden. Die Variablen m und n oder vergleichbare Größen, die den Sauerstoffbedarf bei

der Verbrennung beschreiben, können aus Versuchen ermittelt, oder bei bekannter Abgaszusammensetzung berechnet werden.

Eine einfache Möglichkeit der Auswertung bietet die Verhältnisbildung der beiden Sensorwiderstände  $R_1$  und  $R_2$ , wobei sich für das Verhältnis  $V = R_1/R_2$  ergibt (Glg. 5):

$$V = \frac{R_{1,0}}{R_{2,0}} \times \left( 1 - \frac{\frac{(m + \frac{n}{4}) \times C_{HC}}{z}}{1} \right)^{-\frac{1}{5}} \quad (5)$$

Eine solche Kurve ist in Fig. 3 aufgetragen. Deutlich ist ersichtlich wie die Empfindlichkeit für Kohlenwasserstoffe (Kurve 1, durchgezogen) gegenüber der Querempfindlichkeit auf Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Kurve 2, gestrichelt) oder Stickstoffmonoxid (Kurve 3, gepunktet) hervorragt.

Es muß aber nicht notwendigerweise das Verhältnis aufgetragen werden, vielmehr kann auch das Differenzsignal beider Widerstände oder eine andere mögliche Methode um die unterschiedlichen Widerstandsverläufe auszuwerten, ausgewählt werden.

Bei der oben angegebenen Darlegung des Meßprinzips wurde zur Vereinfachung davon ausgegangen, daß nur ein bestimmter Kohlenwasserstoff im zu untersuchenden Gas vorhanden ist. Die Erfindung ist darauf aber nicht beschränkt. Sie liefert auch bei mehreren unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen brauchbare Werte über das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen. Eine Anwendung hierfür ist die Verwendung des erfundungsgemäßen Meßwandlers, um die Funktion eines einem Verbrennungsmotor vorgesetzten Abgasreinigungssystems zu diagnostizieren.

Wie bereits erwähnt, können Einzelsignale der beiden Sauerstoffsensoren auch zur getrennten Auswertung herangezogen werden, um zusätzliche Informationen, z. B. über den Sauerstoffgehalt zu gewinnen.

Ein für die beiden Sauerstoffsensoren geeignetes Material sind Metalloxide, insbesondere solche, die eine Perowskit ( $ABO_3$ )-Struktur aufweisen, wobei sowohl die A-Plätze als auch die B-Plätze von mehr als einer Ionensorte besetzt sein kann. Ein typischer Vertreter ist mehrfachdotiertes  $Sr(TiFe)_O_3$  gemäß einer der Patentansprüche 6 bis 9.

Es ist außerdem darauf hinzuweisen, daß die beiden Sauerstoffsensoren nicht aus identischen Materialien bestehen müssen.

Die Skizze einer technischen Realisierung eines erfundungsgemäßen Meßwandlers in Dickschichttechnologie ist in Fig. 4 dargestellt. Auf die Unterseite 2 eines Substrates 10 wird eine Heiz- und Meßwiderstandsstruktur z. B. aus Platin aufgebracht, die in diesem vereinfacht skizzierten Fall aus möglichst niederohmigen Zuleitungen und Kontaktflächen 22 und 24 sowie einer Zone mit einem hohen Widerstand 30 besteht. In diesem Bereich wird der Sensor beheizt. Auf der Oberseite 4 des Substrates 10 sind drei Zuleitungen 12, 14 und 16, welche ebenfalls wieder einen Kontaktbereich aufweisen, aufgebracht. Sie bestehen aus einem elektrisch leitfähigen Werkstoff, der idealerweise katalytisch inaktiv ist. Auf die Zuleitungen wurden erfundungsgemäß zwei resistive temperaturunabhängige Sauerstoffsensoren 18 und 20 aufgebracht, wobei einer der beiden Sauerstoffsensoren zusätzlich mit einer katalytisch aktiven aber elektrisch nichtleitenden Schicht versehen wurde.

Zur Herstellung eines erfundungsgemäßen Meßwandlers auf der Basis komplexer Metalloxide werden zum Beispiel die Oxide, Carbonate, und/oder Oxycarbonate der im sensitiven Material vorkommenden Metalle im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, fein vermischt, in einem organischen Lösungsmittel vermahlen, getrocknet und gebrannt und werden, und das so erhaltene Metalloxidpulver zu einer Paste verarbeitet wird. Diese Paste wird auf ein vorzugsweise elektrisch isolierendes Substrat aufgebracht und eingebrannt. Die zur Messung des elektrischen Widerstandes nötigen Elektroden können entweder vor oder nach dem Einbrennen der Metalloxidpulpa aufgebracht werden.

Um einen Meßwandler nach Fig. 4 herzustellen, kann man im einzelnen wie folgt vorgehen. Zuerst wird ein keramisches Pulver, das die gewünschten sensitiven Eigenschaften aufweist, hergestellt. Dazu werden die Ausgangsstoffe (z. B. Oxide, Carbonate, Nitrate oder Oxycarbonate) so eingewogen, daß das gewünschte Stöchiometrieverhältnis erzielt wird. Ein typischer Ansatz von etwa 50 g Rohpulver wird dann in einen Mahlbecher zusammen mit einem Mahlmedium, das ein Lösungsmittel wie z. B. Cyclohexan oder Isopropanol sein kann, gefüllt, mit Mahlkugeln (z. B. aus Achat, Durchmesser 10 mm, Anzahl 50 Stück oder auch ein geringerer Kugeldurchmesser bei entsprechend größerer Mahlkugelstückzahl) versetzt und ein bis vier Stunden lang in einer Planetenkugelmühle vermischt. Das derart vermischte Mahlgut wird getrocknet, von den Mahlkugeln getrennt, in einen Tiegel gefüllt und in einem Ofen in Luftatmosphäre bei 1200°C 15 Stunden lang gebrannt. Das abgekühlte Pulver weist dann die gewünschte Materialzusammensetzung auf, was z. B. durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden kann. Ein derart gebranntes Pulver muß noch mittels eines weiteren Mahlschrittes zerkleinert werden, um eine für den weiteren Herstellprozeß geeignete Pulverkörngrößenverteilung zu besitzen. Ein typischer Mahlvorgang kann wie oben beschreiben ausgeführt werden, jedoch sollten 7–10 Kugeln à 20 mm Durchmesser gewählt werden. Ebenso kann eine Zerkleinerung des Pulvers in einer Attritormühle oder in einer Ringspaltkugelmühle erfolgen. Das getrocknete und von den Mahlkugeln getrennte Pulver kann dann zu einer siebdruckfähigen Paste weiterverarbeitet werden. Danach werden auf ein Substrat (z. B. aus  $Al_2O_3$  oder  $ZrO_2$ ) in Siebdrucktechnik entsprechende Anschlußbahnen (z. B. aus Gold oder Platin) gedruckt, um den Sensorwiderstand messen zu können. Diese Bahnen werden typischerweise in einer Luftatmosphäre eingebrannt. Darauf werden die Sensorschichten gedruckt und ebenfalls eingebrannt. Auf die Rückseite des Sensors kann noch eine Heizschicht aufgebracht werden. Einer der beiden so erzeugten Sauerstoffsensoren wird noch mit einer gasdurchlässigen porösen, katalytisch aktiven aber elektrisch nichtleitenden Schicht versehen. An die Elektroden der Meßbahnen und der Heizbahnen werden Zuleitungen angebracht. Der Aufbau kann wie in Fig. 4 dargestellt, aussehen. Ein geeignetes, mit elektrischen Durchführungen versehenes Gehäuse sorgt für mechanische Stabilität und schützt den Sensor.

## Literatur

[1] Albrecht F., Braun H.-S., Krauß M., Meisberger D.: BMW Sechszylinder Technik für TLEV- und OBDII-Anforderungen in den USA. MTZ 57, 10 (1996), 552–557.

[2] Blumenstock K. U.: Alles an Bord? Auto & Technik (in mot), (1993), 135–138.

[3] Cai W., Collings N.: A Catalytic Oxidation Sensor for the On Board Detection of Misfire and Catalyst Efficiency. SAE paper 922248 (1992).

[4] Pelters S., Schwarzenthal, D., Maus W., Swars H., Brück R.: Alternative Technologies for Studying Catalyst Behaviour to Meet OBDII Requirements. SAE paper 932854, (1993).

[5] Theis J.: Catalytic Converter Diagnosis Using the Catalyst Exotherm. SAE paper 942058, (1994).

[6] Kato N., Ikoma N., Nishikawa S.: Exhaust Gas Temperature Sensor for OBD-II Catalyst Monitoring. SAE paper 960333, (1996).

[7] Koltsakis G., Stamatelos A.: Konzept zur Katalysatorüberwachung durch Reaktionswärmemessung. MTZ 58, 3 (1997), 178–184.

[8] Cai W., Collings N.: A Unburnt Hydrocarbon Measurement by Means of a Surface Ionisation Detector. SAE paper 910254 (1991).

[9] Arbab A., Spetz A., Lundström I.: Evaluation of gas mixtures with high-temperature gas sensors based on silicon carbide. Sensors and Actuators B 18–19, (1994), 562–565.

[10] Eastwood P., Claypole T., Watson J.: Development of Tin dioxide based exhaust sensors. IEEE Conference Publication, London Nr. 346, 8th Conference on Automotive Electronics, (1991), 19–23.

[11] Howarth D., Micheli A.: A Simple Titania Thick Film Exhaust Gas Oxygen Sensor. SAE paper 840140, (1984).

[12] Plog C., Maunz W., Kurzweil P., Obermeier E., Scheibe C.: Combustion gas sensitivity of zeolite layers on thin-film capacitors. Sensors and Actuators B 24–25, (1995), 403–406.

[13] Fleischer M., Bernhardt K., Feltz A.: Start in die Gassensorik: Neue Sensormaterialien erschließen neue Märkte. Siemens-Matsushita Components, Publikation (1995).

[14] Somov S., Reinhardt G., Guth, Göpel W.: Gas analysis with arrays of solid state electrochemical sensors: implications to monitor HCs and NO<sub>x</sub> in exhausts. Sensors and Actuators B 35–36; (1996), 409–418.

## Patentansprüche

1. Meßwandler zur Detektion von Kohlenwasserstoffen in gasförmigen Medien, gekennzeichnet durch,

- zwei resistive Sauerstoffsensoren, deren elektrischer Widerstand im wesentlichen unabhängig von der Temperatur ist, wobei einer der beiden resistiven Sauerstoffsensoren zur Reduktion von Kohlenwasserstoffen katalytisch aktiviert ist, und
- Mittel zur Messung der beiden Sauerstoffsensorwiderstände.

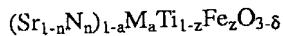
2. Meßwandler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorhanden sind, mit dem die beiden Sauerstoffsensoren auf eine vorgegebene Arbeitstemperatur gebracht und gehalten werden können.

3. Meßwandler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Sauerstoffsensoren auf einem elektrisch isolierenden Substrat in Dickschicht- oder Dünnschichttechnologie oder in einer Kombination beider Technologien realisiert sind.

4. Meßwandler nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die resistiven Sauerstoffsensoren aus Metalloxiden bestehen.

5. Meßwandler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid in Perowskitstruktur oder perowskitähnlichem Aufbau vorliegt.

6. Meßwandler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid aus einer Verbindung folgender Zusammensetzung besteht:



Dabei steht

N für Strontium (Sr), Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb) oder Radium (Ra) oder aber oder aber für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente

Sr für Strontium

M für ein Element der Lanthaniden (Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodensystem der Elemente) oder für Yttrium

Ti für Titan

Fe für Eisen

O für Sauerstoff

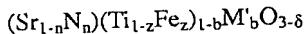
n für eine Zahl zwischen null und eins, d. h.  $0 \leq n \leq 1$

a für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich ein halb, d. h.  $0 \leq a \leq 0,5$

z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d. h.  $0,1 \leq z \leq 0,6$

$\delta$  kennzeichnet das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung einstellt.

7. Meßwandler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid aus einer Verbindung folgender Zusammensetzung besteht:



Dabei steht  
N für Strontium (Sr), Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg),  
Blei (Pb) oder Radium (Ra) oder aber für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente

Sr für Strontium

M" für Phosphor (P), Vanadium (V), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Arsen (As), Niob (Nb), Antimon (Sb), Tantal (Ta). 5  
Molybdän (Mo), Tellur (Te) oder Wolfram (W) oder aber für eine Mischung aus diesen Elementen.

Ti für Titan

Fe für Eisen

O für Sauerstoff

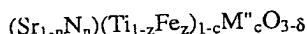
n für eine Zahl zwischen null und eins, d. h.  $0 \leq n \leq 1$

10

b für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich ein halb, d. h.  $0 \leq b \leq 0,5$

z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d. h.  $0,1 \leq z \leq 0,6$   
d kennzeichnet das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung ein-  
stellt.

8. Meßwandler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid aus einer Verbindung folgender Zu- 15  
sammensetzung besteht:



20

Dabei steht

N für Strontium (Sr), Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg),  
Blei (Pb), oder Radium (Ra) oder aber für eine Mischung aus diesen Elementen

Sr für Strontium

M" für Aluminium (Al), Scandium (Sc), Gallium (Ga), Kobalt (Co), Nickel (Ni) oder aber für eine Mischung aus 25  
zwei oder mehreren dieser Elemente

Ti für Titan

Fe für Eisen

O für Sauerstoff

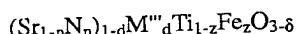
n für eine Zahl zwischen null und eins, d. h.  $0 \leq n \leq 1$

30

c für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich ein halb, d. h.  $0 \leq c \leq 0,5$

z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d. h.  $0,1 \leq z \leq 0,6$   
d kennzeichnet das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung ein-  
stellt.

9. Meßwandler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid aus einer Verbindung folgender Zu- 35  
sammensetzung besteht:



35

Dabei steht

N für Strontium (Sr), Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), 40  
Blei (Pb), oder Radium (Ra) oder aber für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente

Sr für Strontium

M" für Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Caesium (Cs), Kupfer (Cu) oder Silber (Ag) oder 45  
aber für eine Mischung aus diesen Elementen.

Ti für Titan

Fe für Eisen

O für Sauerstoff

n für eine Zahl zwischen null und eins, d. h.  $0 \leq n \leq 1$

50

d für eine Zahl größer als null und kleiner oder gleich ein halb, d. h.  $0 \leq d \leq 0,5$

z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d. h.  $0,1 \leq z \leq 0,6$   
δ kennzeichnet das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung ein-  
stellt.

10. Meßwandler nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die resistiven Sauer-  
stoffsensoren aus einer Mischung von mindestens zwei Komponenten der Verbindungen gemäß einer der Ansprü-  
che 6 bis 9 bestehen. 55

11. Meßwandler nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Titans durch ein anderes vierwertiges  
Element, insbesondere Silizium (Si), Germanium (Ge), Zirkonium (Zr), Zinn (Sn), Cer (Ce) oder Hafnium (Hf) er-  
setzt ist.

12. Meßwandler nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stöchiometrie der  
Metalloxide so eingestellt ist, daß das atomare Verhältnis von Ionen auf A-Plätzen zu Ionen auf B-Plätzen zwischen 60  
0,7 und 1,3 liegt.

13. Meßwandler nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei resistiven Sau-  
erstoffsensoren aus unterschiedlichen Materialien bestehen.

14. Verwendung eines Meßwandlers nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Messung der Kohlenwasser-  
stoffkonzentration im Abgas einer Feuerungsanlage oder Heizungsanlage. 65

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangssignal des nicht aktivierten resisti-  
ven Sauerstoffsensors zusätzlich zur Detektion des Sauerstoffgehaltes im Abgas der Feuerungs- oder Heizungsan-  
lage eingesetzt wird.

16. Verwendung eines Meßwandlers nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Messung der Konzentration von brennbaren Gasen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, in der Umgebungsluft.  
17. Verwendung eines Meßwandlers nach einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 13 zur Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas eines Verbrennungsmotors.  
5 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangssignal des aktiven resistiven Sauerstoffsensors zusätzlich zur Detektion des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Abgas des Verbrennungsmotors eingesetzt wird.  
19. Verwendung eines Meßwandlers nach einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 13 zur Diagnose eines Abgasreinigungssystems im Abgas eines Verbrennungsmotors.  
10 20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangssignal des aktiven resistiven Sauerstoffsensors zusätzlich zur Detektion des Kraftstoff-Luft-Gemisches des Verbrennungsmotors eingesetzt wird.  
21. Verwendung eines Meßwandlers nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Steuerung der Gemischbildung in einem Verbrennungsmotor.

15 Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

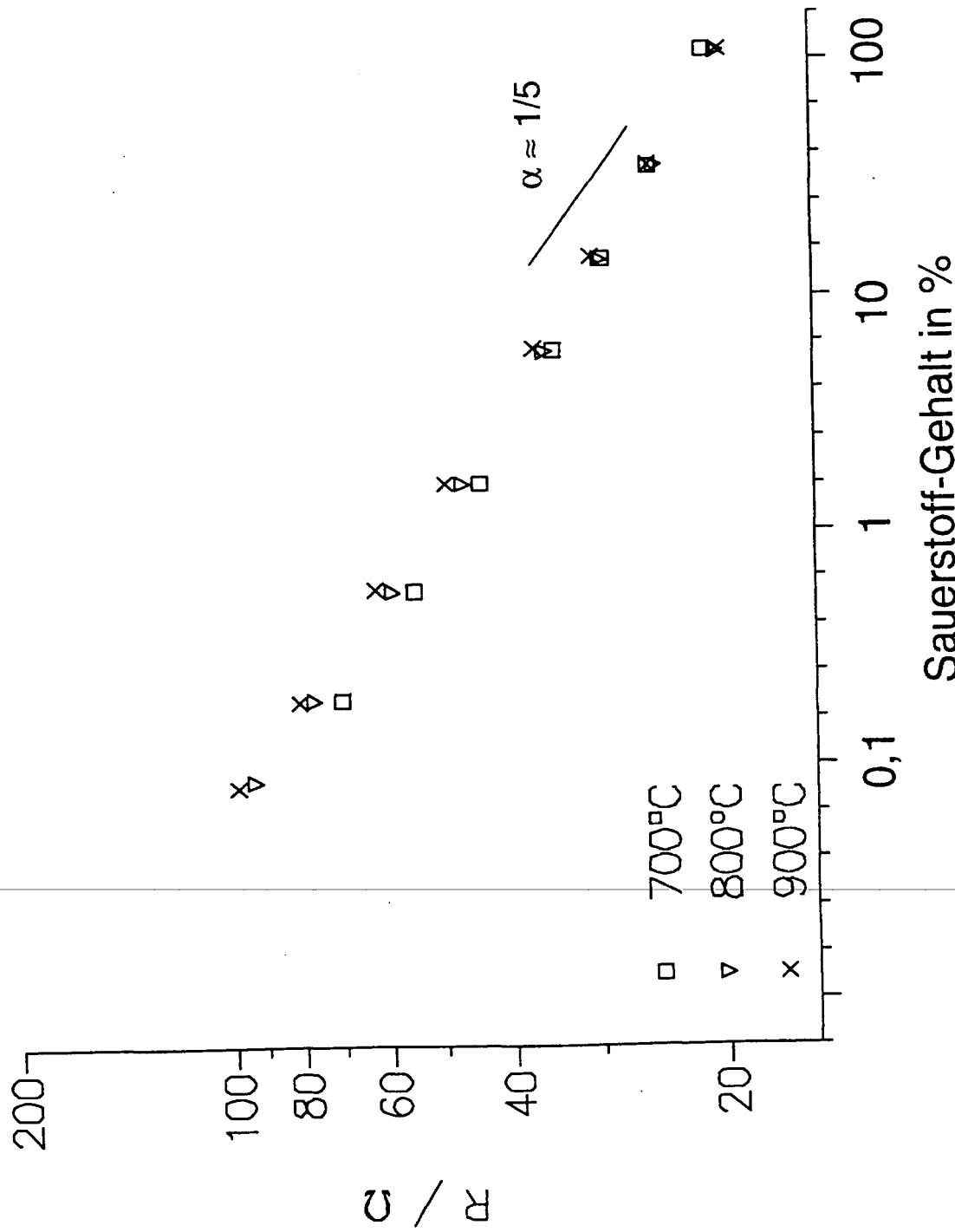
50

55

60

65

Fig. 1



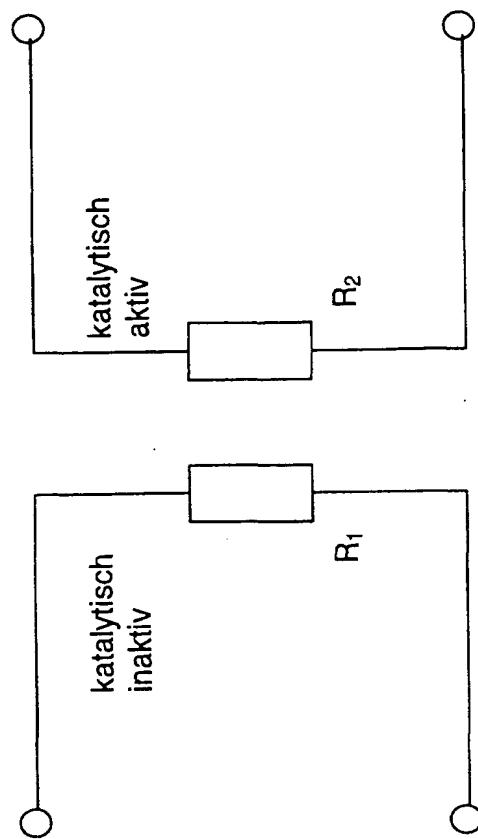


Fig. 2

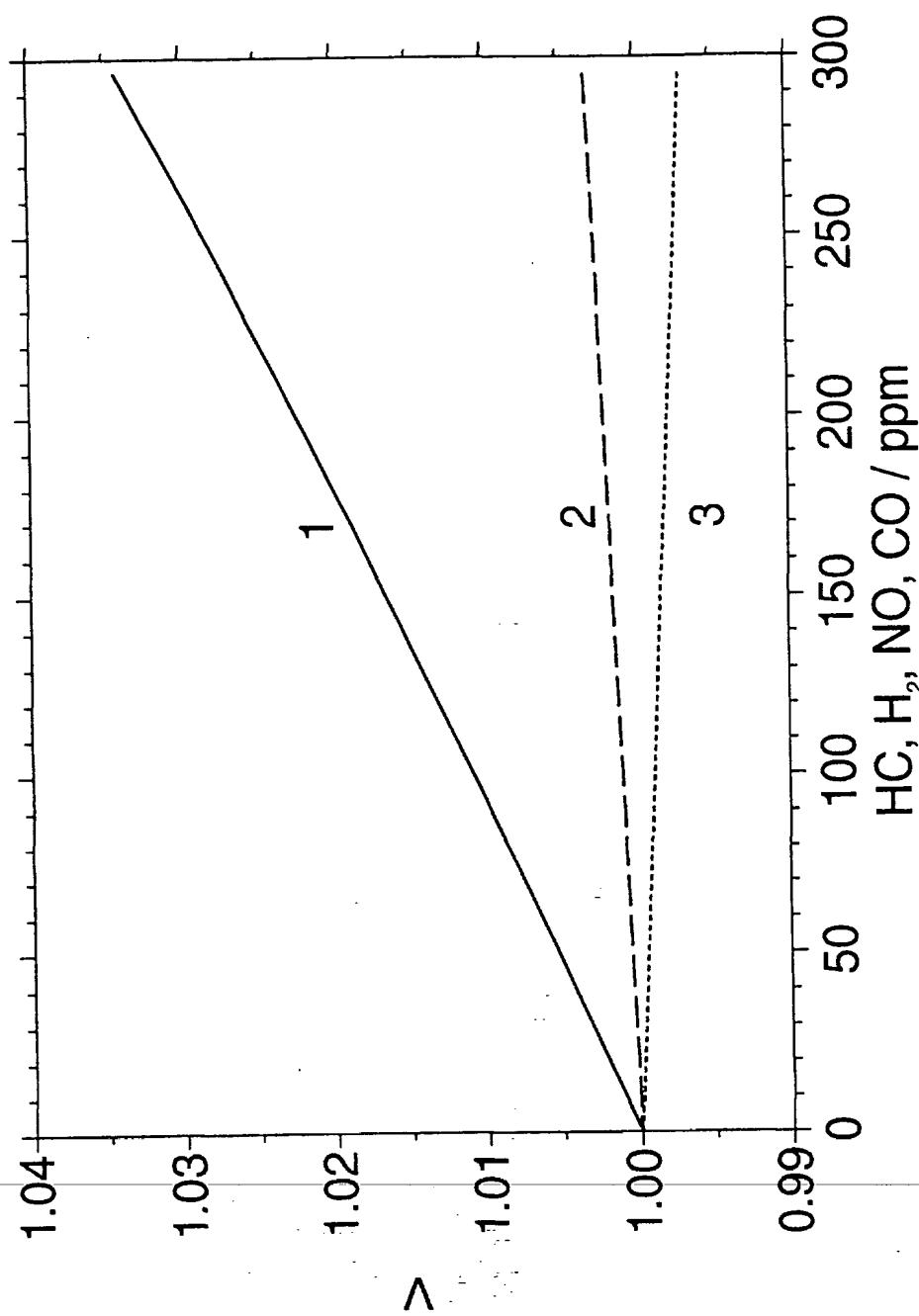


Fig. 3

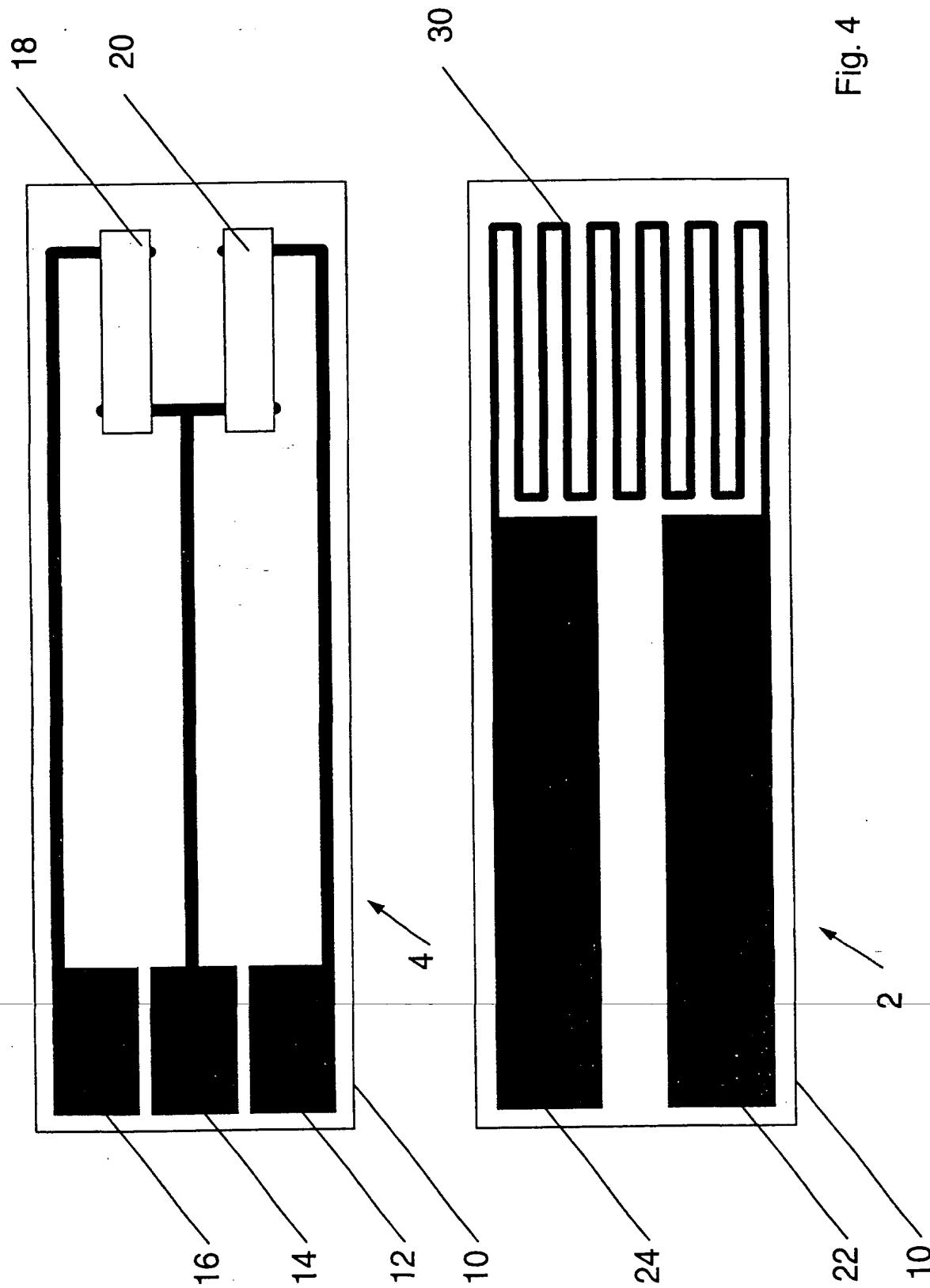


Fig. 4